

PAT-NO: JP362230873A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62230873 A

TITLE: INK COMPOSITION FOR HEAT-RESISTANT,
WEATHER-RESISTANT
PRINTING

PUBN-DATE: October 9, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
ICHIKAWA, YOSHIO

INT-CL (IPC): C09D011/10, C09D011/02, C09D011/02, C09D011/10

US-CL-CURRENT: 106/31.86

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled incombustible composition having improved heat resistance, weather resistance, water-vapor resistance, etc., consisting of a specific organoalkoxysilane hydrolyzate, etc., a lower fatty alcohol, a hydrophilic high-boiling organic solvent, fibrous potassium titanate, pigment and an ultrafine particle metallic oxide.

CONSTITUTION: The composition which consists of (A) a hydrolyzate of an organoalkoxysilane (e.g. methyltrimethoxysilane, etc.) shown by formula R<SP>1</SP> Si(OR<SP>2</SP>)<SB>3</SB> (R<SP>1</SP> is 1∼5C organic group; R<SP>2</SP> is 1∼5C alkyl or 1∼4C aryl) or a partial condensate thereof, (B) a lower fatty alcohol (preferably i-propyl alcohol or sec-butyl alcohol), (C) a hydrophilic middle- or high-boiling organic solvent [solvent having 120∼320°C boiling point such as ethylene glycol (monobutyl ether), etc.], (D) fibrous potassium titanate (e.g. one having 10∼50μ average length, 0.05∼0.5μ average diameter and ≤0.3 bulk specific gravity), (E) pigment and (F) ultrafine particle metallic oxide and has 10∼70wt% solid content.

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PURPOSE: The titled incombustible composition having improved heat resistance, weather resistance, water-vapor resistance, etc., consisting of a specific organoalkoxysilane hydrolyzate, etc., a lower fatty alcohol, a hydrophilic high-boiling organic solvent, fibrous potassium titanate, pigment and an ultrafine particle metallic oxide.

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: The composition which consists of (A) a hydrolyzate of an organoalkoxysilane (e.g. methyltrimethoxysilane, etc.) shown by formula R<SP>1</SP> Si(OR<SP>2</SP>)<SB>3</SB> (R<SP>1</SP> is 1∼5C organic group; R<SP>2</SP> is 1∼5C alkyl or 1∼4C aryl) or a partial condensate thereof, (B) a lower fatty alcohol (preferably i-propyl alcohol or sec-butyl alcohol), (C) a hydrophilic middle- or high-boiling organic solvent [solvent having 120∼320°C boiling point such as ethylene glycol (monobutyl ether), etc.], (D) fibrous potassium titanate (e.g. one having 10∼50μ average length, 0.05∼0.5μ average diameter and ≤0.3 bulk specific gravity), (E) pigment and (F) ultrafine particle metallic oxide and has 10∼70wt% solid content.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-230873

⑬ Int.Cl. ¹ C 09 D 11/10 11/02 11/10	識別記号 108 PTG 101 PTV	序内整理番号 B-8721-4J A-8721-4J	⑭ 公開 昭和62年(1987)10月9日 審査請求 有 発明の数 1 (全32頁)
--	----------------------------------	----------------------------------	---

⑮ 発明の名称 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

⑯ 特願 昭61-73859
 ⑰ 出願 昭61(1986)3月31日

⑱ 発明者 市川 好男 茅ヶ崎市緑が浜2-35
 ⑲ 出願人 市川 好男 茅ヶ崎市緑が浜2-35
 ⑳ 代理人 弁理士 斎藤 義雄

明細書

1 発明の名称 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

2 特許請求の範囲

(1) (a) 式 $R^1 S i (O R^2)^j$: (式中、 R^1 は炭素数1~8の有機基、 R^2 は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示す。) で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物

(b) 低級脂肪族アルコール

(c) 親水性の中・高沸点有機溶剤

(d) 繊維状のチタン酸カリウムの平均継続径が $0.05 \sim 0.5 \mu$ であり平均長が $10 \sim 50 \mu$ である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(e) 顔料

(f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、固形分が $10 \sim 70$ 重量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物。

(2) 前記組成物の粘度が $0.3 \sim 300$ ポアズ (P) である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(3) 前記(a) オルガノアルコキシランの加水分

解時に加水分解触媒を使用する特許請求の範囲第

1項記載の印刷用インキの組成物。

(4) 前記(c) 親水性の中・高沸点有機溶剤は沸点が $120 \sim 320^\circ\text{C}$ である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(5) 前記(d) 繊維状のチタン酸カリウムの平均継続径が $0.05 \sim 0.5 \mu$ であり平均長が $10 \sim 50 \mu$ である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(6) 前記(e) 顔料が不水溶性の無機顔料から選ばれた少なくとも1種であり、その平均粒径が $0.08 \sim 5 \mu$ である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(7) 前記(f) 超微粒子状の金属酸化物が超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(8) 前記超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニアの平均粒径が $5 \sim 80 \mu$ である特許請求の範囲

第7項記載の印刷用インキの組成物。

(9) 前記コロイド状のアルミナ、シリカの固形分が5~40重量%である特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

(10) 前記コロイド状のアルミナ、シリカのアルミナ、シリカ分の平均粒径が5~80μである特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

3 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は印刷用インキの組成物に関し、更に詳しくは被印刷体即ち鉄、アルミニウムおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙、繊維およびその他の製品の表面またはその塗膜面に不燃で耐熱性、耐候性、耐湿性、耐有機溶剂性、硬度、屈曲性などに優れた木目、花柄、幾何学的な模様、或いは文字その他様々な形状を印刷するため好適な、印刷用インキの組成物に関する。

《従来の技術》

《発明が解決しようとする問題点》

本発明は粘度を0.3~300ボアズと広範囲に調節することができるようにして、凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷など多種の印刷に使用することができ、一般のインキ分類ではグラビインキ、フレキソインキ、スクリーンインキに属するものを作ることができるようしている。

ここで上記凹版印刷は版面全体にインキをつけ、非画線部のインキを拭きとり、凹画線に付いたインキを基材に移して印刷するため、そのインキは流動性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥するなどが求められ、その粘度は0.3~8ボアズである。

またフレキソ印刷用インキは、凹版印刷用インキと類似しているが、より速乾性で高濃度、高着色力のものが求められ、その粘度は1~10ボアズである。

さらに孔版印刷に用いるスクリーンインキは印刷されたインキ膜が厚くなるため版上でのインキ

従来より印刷用インキには高溫で焼成するガラスインキ以外、不燃で耐候性に優れ、しかも低温で硬化するものは見当らない。

通常の印刷物には不燃性や耐候性が殆ど要求されないが、ビルや住宅などの内外表面や電気関連その他の産業用機器、或いは家庭用品などの化粧や表示には不燃性や耐熱性、耐候性に優れた印刷物が望まれている。

印刷用インキの成分は顔料（または染料）とこれを固着させるビニカル及び補助剤であって、この際従来より顔料に無機系のものを使用するケースが多いものの、ビニカルに無機系のものを用いることは殆どないがこれはインキに要求される種々の性能が無機系のビニカルには不向きのためである。

即ちインキが粘度調節が任意にできる、粘着性が小さく密着性が大きい、大気中に曝されてもある期間ゲル化しない、印刷後の乾燥が早い、印刷物に屈曲性があるなどの要求を満足させることができしいためである。

の安定性が求められ、前記2種のインキに比し粘度が20~300ボアズと高い、その上印刷後の速乾性が要求されるものである。

本発明はこれらの要求を満たし、かつ印刷物が屈曲性に富み、不燃で高耐候性、耐熱性、高硬度になるものであって、従来のインキでは満足できなかった種々の用途に使用できるようにすることを目的とするものである。

また、特に本発明が水を含有する加水分解型のインキであるのに拘らず印刷用インキの重要な要素の一つであるポットライフ即ち大気中に長時間曝されてもゲル化することがなく、しかも低コストで製造できるようにして、従来の技術的課題を解決し、もって不燃で耐熱性、耐候性にすぐれた印刷物を作るための印刷用インキの組成物を提供しようとしている。

《問題点を解決するための手段》

即ち、本発明は上記の目的を達成するために、(a) 式 $R^1 - S - R^2$; (式中、 R^1 は炭素数1~8の有機基、 R^2 は炭素数1~5のアルキ

ル基または炭素数1～4のアシル基を示す。)で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物

- (b) 低級脂肪族アルコール
- (c) 水性の中・高沸点有機溶剤
- (d) 繊維状のチタン酸カリウム
- (e) 順料
- (f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、固形分が10～70重量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物を提供するものである。

《実施例》

以下、本発明を構成要件別に詳述する。

(a) 式 $R^1 S i (O R^2)_j$ で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物。

オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは部分縮合物はオルガノアルコキシランを加水分解して得られるものである。

オルガノアルコキシランは水媒体中で分解加

水分解反応によって加水分解物を生成するとともに重縮合反応が生起して、部分縮合物を生起する。

かかる $R^1 S i (O R^2)_j$ で表されるオルガノアルコキシラン R^1 は炭素数1～8の炭素を有する有機基であり、

例えばメチル基、エチル基、ローブロビル基、*i*-ブロビル基などのアルキル基、その他*t*-クロロブロビル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロブロビル基、*t*-グリシドキシプロビル基、*t*-メタクリルオキシプロビル基、*t*-メルカブトブロビル基、フェニル基、3,4-エボキシシクロヘキシルエチル基、*t*-アミノブロビル基などである。

また R^2 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基であり、例えばメチル基、*n*-ブロビル基、*i*-ブロビル基、ローブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アセチル基などである。

これらのオルガノアルコキシランの具体例と

して、例えばメチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、*n*-ブロビルトリエトキシラン、*i*-ブロビルトリメトキシラン、*i*-ブロビルトリエトキシラン、*t*-クロロブロビルトリメトキシラン、*t*-クロロブロビルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、3,3,3-トリフロロブロビルトリメトキシラン、*t*-グリシドキシプロビルトリメトキシラン、*t*-メタクリルオキシプロビルトリメトキシラン、*t*-メルカブトブロビルトリエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、*t*-アミノブロビルトリメトキシラン、3,4-エボキシシクロヘキシルエチルトリエトキシランなどを挙げることができる。

これらのオルガノアルコキシランは、1種または2種以上を併用することができる。

また、これらのオルガノアルコキシランのうち、特にメチルトリメトキシランが好ましい。

い。

かかるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくは部分縮合物は、組成物中でオルガノアルコキシランに水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られたもの、或る程度水を共沸留去して高分子量化したものの、を添加して加水分解物の縮合反応を制御しながらまた加水分解後に前記(b)の低級脂肪族アルコールいずれでも良いがインキの粘度を10ボアズ以上に高める場合は、前記の水を共沸留去して高分子量化したものを使用する。

この(a)は組成物中においてビヒクルとして結合剤の働きをするものである。

(a)の組成物中における割合は15～85重量%、好ましくは25～45重量%であり、15重量%未満では得られる印刷物の密着力が弱くなり、また硬度が充分に向上せず、一方85重量%を超えると印刷物の可塑性がなくなり、亀裂や剥離が生じやすくなり、また、組成物の保存安定性が悪化するなどの結果を招き好ましくない。

また加水分解に必要な水の割合は前記オルガノアルコキシランに対し20~180重量%であり、好ましくは40~100重量%であるが、前記(f)に水性のコロイド状アルミナ及びシリカを使用した場合は、この水を含むものである。

猶、水の割合が20重量%未満では(a)オルガノアルコキシランの加水分解が充分に生起し難く、一方180重量%を超えると組成物の安定性が悪化したり、粘度が増大し過ぎたりして好ましくない。

かかる水には水道水、蒸留水またはイオン交換水を用いる。

(b) の低級脂肪族アルコール

低級脂肪族アルコールは(a)オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは、その部分縮合物の縮合反応を前記(c)親水性の中・高沸点有機溶剤とともに制御するため、また前記(e)顔料の分散媒として、更にインキ組成物の粘度を調節するため或いは印刷後の乾燥速度を早めるために使用するものである。

かかる低級脂肪族アルコールとしてはメタノール、エタノール、*sec*-ブロピルアルコール、*i*-ブロピルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどを挙げることができ、好ましくは*i*-ブロピルアルコール、*sec*-ブチルアルコールである。

これらの低級脂肪族アルコールは1種でもまた2種以上でも併用することができる。

本発明の組成物中、低級脂肪族アルコールの割合は組成物中2~30重量%、好ましくは5~15%であり、2重量%未満では加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生起し、また顔料の分散性が充分にできなくなったりまた印刷後の乾燥速度が低下したりする。一方30重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着が弱くなったり、印刷物が薄すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなるなど好ましくない。

(c) 親水性の中・高沸点有機溶剤

親水性の中・高沸点有機溶剤が120~320°Cの

範囲内の親水性の有機溶剤のこと、これは(1)顔料の分散媒として、(2)本組成物の粘度を調整するため、(3)印刷工程でインキを大気中に長時間露して使用する場合があるため、加水分解型である本組成物のゲル化を防止するため、(4)本組成物の乾燥速度を調整するためのものである。

かかる親水性の中・高沸点有機溶剤としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体や、1,3-ブタンジオール、3-メチルペンタジ-1,3,5-トリオール、3-メチル-3メトキシブタノール、メトキシブタノール、シクロヘキサンオール、ジアセトンアルコール、シエチレングリコールモノブチルエーテルなどを挙げることができ、これらから成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

この他親水性の中・高沸点有機溶剤であればいかなるものでも使用可能であるが、好ましくはエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチ

ルペンタン-1,3,5-トリオール、1,3-ブタンジオールなどである。

本発明の組成物中、親水性の中・高沸点有機溶剤の割合は組成物中5~40重量%、好ましくは10~25重量%であり、5重量%未満では、加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生起しやすくなったり、乾燥速度が速くなり過ぎたりし、一方40重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着が弱くなったり、印刷物が薄すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなったりし、また粘度が低くなり過ぎたりして好ましくない。

(d) 繊維状のチタン酸カリウム

繊維状のチタン酸カリウムは市販のチタン酸カリウムのウイスカー即ち微細な単結晶繊維のことで化学組成はK₂O·6TiO₂で繊維の平均長さは10~50μm、平均径は0.05~0.5μm、比重が0.3以下のものである。

本発明においてこのウイスカーは粘度を高めるため、また印刷物の密着性を改良し、曲げ性を出

すため、或いは耐熱性や耐摩耗性を向上させるために使用するものである。

本発明の組成物中、このチタン酸カリウム樹脂の割合は組成物中0.5～8重量%、好ましくは2～5重量%であり、0.5重量%未満では目的とする増粘性の付与や、密着性の改善などができる、また8重量%を超えると、粘度が高くなり過ぎたり、前記(e)顔料による着色ができなかったりして好ましくない。

(e) 顔料

本発明における顔料は、組成物に色を与えるのが主な目的であるが、同時に粘度や硬さ、乾燥性、光沢或いはその他の性状にも密接な関連をもっている。

かかる顔料としては、平均粒径が0.08～5μの非水溶性の無機質顔料1種または2種以上のものであり、具体的には市販のチタン、鉄、コバルト、クロム、銅などの酸化物やカーボン、またチタンとアンチモン、チタンとコバルト、チタンとニッケル、コバルトとアルミニウム、コバルトと

リン、鉄とクロム、クロムとアルミニウム、クロムとスズ、鉄とジルコニウム、銅とクロム、アンチモンと鉛、鉄と亜鉛などの2種合成酸化物、或いは鉄とクロムと亜鉛、鉄とコバルトとクロム、コバルトとクロムとアルミニウム、チタンとアンチモンとクロム、チタンと鉄と亜鉛、クルムと銅とマンガンなどの3種合成酸化物や鉄とクロムとアルミニウムと亜鉛、チタンとニッケルとコバルトとアルミニウムなどの4種合成酸化物などを挙げができるが、これらに限定されるものではない。

これらの微粒子状の顔料の平均粒径は0.08～5μ、好ましくは0.2～1μであることが必要であり、0.08μ未満では色が薄くなったり、組成物の粘度が上昇したりする。

一方5μを超えると得られる組成物の分散性が悪化したり、印刷面がざらついたりして好ましくない。

この顔料の組成物中の割合は1～80重量%、好ましくは20～40重量%であり、1重量%未満では

色が薄すぎたり、得られる印刷膜が薄すぎたりする。

一方80重量%を超えると組成物の粘度が上昇したり、密着力が弱くなったり、硬度が低下したりして好ましくない。

(f) 超微粒子状の金属酸化物

超微粒子状の金属酸化物は市販の平均粒径が5～80nmの超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカの1種または2種以上のものである。

本発明においてこの超微粒子状の金属酸化物は顔料の沈降防止および増粘、出防止、転位性と着色性の向上のため、また印刷物の耐熱性、硬度、付着強度、耐摩耗性などの向上を目的として使用される。

また水性のコロイド状アルミナ、シリカを使用した場合はこの水を(a)オルガノアルコキシランの加水分解に使用することができ、このコロイド状アルミナ、シリカの固形分は5～40重量%である。

前記の金属酸化物のうち、好ましくはコロイド状アルミナおよび、シリカ超微粒子状のアルミナである。

このアルミナは本発明の組成物中の他の固体成分即ち顔料とは対照的に強く正に荷電する性質をもつため、組成物の溶液中において顔料と安定した凝集物を形成するほか、(a)オルガノアルコキシランの加水分解もしくはその部分縮合物のゲル化を妨げて該組成物を長時間安定化させるものである。

この超微粒子状の金属酸化物は平均粒径が5～80nmのためほとんど着色せず、色相は殆ど影響を与えないものである。

本発明の組成物におけるこの超微粒子状の金属酸化物の割合は0.5～8重量%、好ましくは1～4重量%である(但しこの数字はコロイド状アルミナ、シリカの場合はアルミナ、シリカ分換算とする。)。

0.5重量%未満では目的とする顔料の沈降防止および増粘或いは印刷物の耐熱性、硬度などの

向上が充分に達成し難く、一方 8重量%を超えると増粘し過ぎたり、着色効果が薄れるなどの弊害が起こり好ましくない。

前記(a) オルガノアルコキシランの加水分解時に、必要に応じて各種の有機酸、無機酸またはアルミニウムキレート等の加水分解触媒を使用することができる。

かかる加水分解触媒としては酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、塩酸、硫酸、プロピオン酸、マレイシ酸、クエン酸、グリコール酸、トルエンスルホン酸などの酸類及びアルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジエトキシモノエチルアセトアセテートなどのアルミニウムキレートなど、或いはその他の酸、アルミニウムキレートを挙げることができる。

これらの中で好ましくは酢酸または無水酢酸である。

また、この加水分解触媒は(f) 超微粒子状の金属酸化物に水性でpHが酸性のコロイド状アルミナまたはシリカを使用した場合はこれに含まれる酸

を充当することができる。

この加水分解触媒の使用量は加水分解に使用される水の量に対し、0.03~10重量%、好ましくは0.05~2重量%である。

本発明の組成物は粘度を0.3~300ポアズに調節する。

この粘度は(1) 本組成物(a) オルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物の粘度と(2) 本組成物(b) 低級脂肪族アルコール、(c) 水性の中・高沸点有機溶剤、(d) 繊維状のチタン酸カリウム、(e) 顔料、(f) 超微粒子状の金属酸化物などの使用量、特に前記(b) および(f) の使用量により調節することができる。

前記(a) オルガノアルコキシランの加水分解もしくはその部分縮合物の粘度は組成物中で水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られた加水分解物もしくはその部分縮合物に(b) 低級脂肪族アルコールを加えて縮合反応を制御しながら或る程度水を共沸留去して高分子量化したものなどを用いることにより異

なってくる。

このためインキの種類により調節するものである。

この粘度はグラビアインキ用が0.3~6ポアズ、フレキソインキ用が1~10ポアズ、スクリーンインキ用が20~300ポアズに調節する。

本発明の組成物は前記のように(a)~(f) 成分よりなるが、全組成物中の固形物の割合は10~70重量%、好ましくは30~50重量%であり、10重量%未満では粘度が低すぎたり、得られる印刷物の色や印刷膜が薄すぎたりする、一方70重量%を超えるとゲル化しやすくなったり、粘度上昇しすぎたり、密着性が悪化したりして好ましくない。

また本発明の印刷用インキの組成物は必要に応じて硬化促進剤としてナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、或いはこの他の補助剤として界面活性剤、各種カッピング剤、増粘剤、ワックスその他従来公知の添加剤を用いることができる。

本発明の組成物を調整するに際しては、例え

オルガノアルコキシランに水及び酸を加え、これに(b)~(f) 成分を加えて一度に調合してもよいし、また予めオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物を作り、これに(b)~(f) 成分を加えて調合してもよい、更に(a)と(b)で前述した如く或る程度の水を共沸留去して高分子量化したものに(c)~(f) を加えて調合してもよい。

この調合液は高速攪拌機、ボールミルその他の分散機により均一な安定性の良い分散液とするのが可能である。

このようにして得られた本発明の印刷用インキは凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷などに使用することができる。

凹版印刷には彫刻凹版式とグラビア式の2種があり、いずれも墨線部が凹状版でインキをその凹部につめて印刷するものである。

この印刷法によって得られる印刷物は厚くインキをつけることができるので凹凸があり、迫力のある印刷効果が得られる。

本発明の組成物はこの凹版印刷用のインキとして好適であるが、一般にはグラビアインキ及び特殊グラビアインキと呼ばれるものに属するものであり、これらは殆ど同質のものであるが、グラビアインキが紙を印刷対象とするものであるのに対し、特殊グラビアインキはプラスチックや建材など特殊な印刷素材を対象としている。

凹版印刷用のインキは全てのインキの中で最も低粘度で流動性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥することが望ましいものである。

フレキソ印刷はゴム版または感光性樹脂版のような弹性凸版を使用する印刷法で、これに使用するフレキソインキはグラビアインキに比し粘度が高く、顔料比率の高い高着色のものであり、印刷後は速乾性のものである。

孔版印刷はスクリーン印刷と疊写印刷があり、いづれも網目を通してインキをすりこんで印刷する。

この印刷法は最も厚盛に印刷できるので、グラ

ビア印刷よりも更に迫力のある印刷物ができる。

このためスクリーンインキは粘度が20~300ボアズと高く、印刷後のインキの安定性が求められ、その上速乾性が求められる。

本発明の組成物はこれらの要求性能を充分に満足されるものであり、更に印刷物が従来の印刷用インキでは望むべくもない不燃で超耐候性のものになる。

本発明の組成物を、これらの印刷法により印刷し70~300°Cで1~80分加熱すると硬化する。

しかし基材がセメント製品のようにポーラスなものの場合は、常温のみで硬化させることができる。

そしてこの硬化した印刷物は250°C前後で80分位の加熱をしない限り更に約20日間にわたり硬化が進行する。

これは前記の条件以下で硬化させた場合は水酸基が残存しているためであるが、実際にはこの状態で充分使用できるものになる。

このため通常の硬化条件は、加熱温度が80°Cの

場合加熱時間は約40分、100°Cの場合は約30分、120°Cの場合は約20分、150°Cの場合は約10分である。

更に加熱方法として遠赤外線加熱装置を使用すると加熱時間が前記の1/2から1/3に短縮することができる。

これは本発明によって印刷された印刷物が遠赤外線領域の放射率が高いためである。

こうして得られた印刷物は硬度が鉛筆硬度で3~4Hになり、水による連続120時間の煮沸試験、更に500°Cで連続120時間の耐熱試験にも全く変化が起きないものになる。

本発明の組成物は凹版印刷、スクリーン印刷あるいはアレキソ印刷などの方法により紙をはじめ鉄、アルミニウム、ステンレスおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミック、プラスチックおよびその他の製品の表面またはその塗膜面に印刷し、加熱硬化させると、不燃で耐熱性、耐候性、耐海水性、耐热水性、耐有機溶剤性、硬度、屈曲性などに優れた印刷物を作る

ことができ、ビルやなどの、内外面、屋外構築物、各種の産業機器や家庭用機器などに使用できるものである。

以下、実施例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明は特許請求の範囲を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、断らない限り重量基準である。

本発明組成物を用いて各種の基材に高耐久性の不燃化粧板様及び文字を印刷し、その性能を調べるため、第1表に示すNo.1~No.5の5種類の組成物を作製した。

組成物No.1はメチルトリメチシラン20部に水道水10部と無水酢酸0.1部を加えた混合物を15~30°Cの温度に保持し、攪拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

次にイソプロピルアルコール8部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部、チタン酸カリウムウイスカーワークス2部、顔料(FeとMnの合成酸化物-黒色)35部、超微粒子状アルミナ3部を加えた

混合物を15~30°Cの温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.2はメチルトリメトキシシラン22部にコロイド状アルミナ20部と無水酢酸0.2部を加えた混合物を15~30°Cの温度に保持し、攪拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

つぎにエチルアルコール10部を加え70~80°Cの温度下で水をエチルアルコールとともに共沸して、粘度を高めた後、エチレングリコールモノブチルエーテル5部、3-メチルベンタノン-1、3,5トリオール7部、チタン酸カリウムウイスカ-4部、顔料(FeとZnの合成酸化物・茶色)32部を加えた混合物を15~30°Cの温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.3は組成物No.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.4は組成物No.1のメチルトリメトキシシラン及び水道水に代えてメチルトリメトキシシラン及びコロイド状シリカを用いたもので、その

他はNo.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.5は組成物No.2のメチルトリメトキシシラン及びコロイド状アルミナに代えてメチルトリメトキシシラン及び、水道水を用いたもので、その他はNo.1と同様の操作で得たものである。

つぎに後掲第1表の組成物No.1~No.5の物性を調べた。

その結果を第2表に示す。なお、第2表の試験項目は、下記に従い測定したものである。

【粘度】

B型粘度による(JIS K5702)

【pH】

pH計による(JIS Z8802)

【貯蔵安定性】

① 金属容器に入れて密閉し、35°C、50°C、70°Cで72時間保持し、常温まで自然冷却した。

その時の粘度と、標準組成物の粘度を比較した。

② プラスチック容器(PP)に入れて密栓し、3ヶ月間室内に放置してその状態を観察した。

【密着性】

セロテープによる剥離テストを3回実施し、その平均によった。

【耐熱性】

① 色上質紙テストピース1~5及び石綿スレート板テストピース16~20を電気オーブンで120°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

② 鋼板のテストピース6~10を電気炉で500°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

③ アルミニウム板テストピース11~15を電気炉で400°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

④ FRP板テストピース22~25を電気オーブンで100°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

【耐炎性】

鋼板のテストピース6~10を都市ガスの直火に燃し1時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態

次いで、市販の300×200サイズの色上質紙、300×200×1.5mmサイズの鋼板(S45C)、300×200×2mmサイズのアルミニウム板、300×200×4mmサイズの石綿スレート板、300×200×1.5mmサイズのFRP板各5枚計25枚を用意した。

更に前記の鋼板、アルミニウム板各5枚に、防食膜を作るために(株)日板研究所製の無機系コーティング剤G1100Bを約30μm(乾燥時の膜厚換算)スプレーガンを用いて片面に塗布し、乾燥室において120°Cで30分間加熱乾燥した。

こうして得られた25枚のテストピースに、第1表のNo.1~No.5の組成物を用いて第3表に示す仕様にて印刷した。

つぎに第3表の印刷物の性能を調べるため各種のテストを実施した。

その結果を第4表に示す。なお、第4表中の試験項目は、下記に従い測定したものである。

【硬度】

鉛筆硬度(JIS K5400)による。

を観察した。

【耐水性】

色上質紙テストピース16~20以外のテストピースを水道水に30日間浸漬後、印刷物の状態を観察した。

【耐沸騰水性】

水道水で48時間煮沸し、印刷物の状態を観察した。

【耐溶剤性】

JIS K5701によりアセトン、セロソルブ、酢酸エチル、工業用合水アルコール、トルエンの混合溶剤に1時間浸し、印刷物の状態を観察した。

【耐候性】

JIS K5701によりサンシヤンカーボナーク燈式耐候試験機で2,000時間テストし、印刷物の状態を観察した。

【耐酸性】

第1表No.4の組成物を使用したテストピースNo.2, 7, 12, 17, 22を2%硫酸液中に2時間浸

し、水洗後その状態を観察した。

《発明の効果》

以上のように本発明の印刷用インキの組成物は

- ① 耐熱性に優れ、不燃で有毒ガスの発生がない印刷物を提供することができる。
- ② 紫外線による劣化がなく、屋外で長時間（推定で20年以上）使用しても変化のない印刷物を提供することができる。
- ③ 水に対し不溶であり、耐有機溶剤性が良く、耐溶剤の使用により高耐酸性の印刷物を提供することができる。
- ④ 索引の色の印刷物を提供することができる。
- ⑤ 索引の基材及びその塗膜に印刷することができ、密着性が良く、屈曲性もある印刷物を提供することができる。
- ⑥ 低温加熱で硬化することができ、硬化剤の使用により常温で硬化することができる。
- ⑦ 製造コストが安い。

など数々の利点を有し、その工業的意義は極めて大である。

第1表

組成物名	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
(a) メチルトリメトキシシラン メチルトリエトキシシラン	2.0	2.2	2.4	2.1	2.3
水道水	1.0		1.5		1.5
無水酢酸	0.1	0.2	0.07	0.1	0.1
(b) エチルアルコール イソプロピルアルコール イソブチルアルコール	8	1.0	5		6
(c) エチレングリコールモノブチルエーテル 3-メチルベンゼン-1,3,5-トリオール 1,3-ブタンジオール	2.0	5	7	1.3	1.0
(d) チタン酸カリウム・クサカーモリ			1.4		
(e) FeとMnの合成酸化物(黒) TiとFeとZnの合成酸化物(赤) CoとAlの合成酸化物(青) TiとSbの合成酸化物(黄) Znの酸化物(白)	2	4	3	2	5
(f) 硫酸銅(II)硫酸鉄(II) シリカ チタニア コロイド状アルミニナ シリカ	3.5	3.2		4.5	3.8
			1.0		
	3		2		1
			2		2
			2.0		2
				1.0	

*1) 大阪化学薬品(株)製、ティスモーD

*2) 日本アエロジル(株)製、アルミニウムOxide C

*3) 日本アエロジル(株)製、アルミニウムOxide P 0

*4) 日本アエロジル(株)製、チタニウムOxide P 25

*5) 日本化学会(株)製、アルミニウムOxide P 20

*6) 日本化学会(株)製、スノーテックス 0

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
粘 度 センチポアズ (C · P)	120	7500	550	250	11,000
p H	5.0	4.5	4.5	5.0	4.5
貯蔵安定性 ①	変化なし	多少増粘 ^{*1}	多少増粘 ^{*2}	変化なし	多少増粘 ^{*3}
貯蔵安定性 ②	"	変化なし	変化なし	"	変化なし

* 1) 粘度が 9,200 センチポアズになった。

* 2) 粘度が 620 センチポアズになった。

* 3) 粘度が 12,500 センチポアズになった。

テ スト ピース の 種類	被印刷成物	第 3 表				
		No.1	No.2	印 刷 法 * 1	印 刷 法 * 2	硫化条件 * 2
鋼 板	No.1	凹 版	凹 版	120°C/5分		
	No.2	4	"	"		
	No.3	3	凸 版	"		
	No.4	2	スクリーン	"		
	No.5	5	"	"		
アルミニウム板	No.6	凹 版	凹 版	150°C/10分		
	No.7	4	"	"		
	No.8	3	凸 版	"		
	No.9	2	スクリーン	"		
	No.10	5	"	"		
石 様 ス レ ー ト 板	No.11	凹 版	凹 版	150°C/10分		
	No.12	4	"	"		
	No.13	3	凸 版	"		
	No.14	2	スクリーン	"		
	No.15	5	"	"		
FRP 板	No.16	凹 版	凹 版	120°C/15分		
	No.17	4	"	"		
	No.18	3	凸 版	"		
	No.19	2	スクリーン	"		
	No.20	5	"	"		
	No.21	凹 版	凹 版	90°C/20分		
	No.22	4	"	"		
	No.23	3	凸 版	"		
	No.24	2	スクリーン	"		
	No.25	5	"	"		

* 1) 横方式の凹版印刷法

* 2) ブム版印刷法

* 3) シルクスクリーン印刷法

第 4 表

テストビート名	硬度	着色性	耐熱性	耐炎性	耐水性	耐溶剤性	耐候性	耐酸性
1	2H	剥離なし	異常なし		異常なし	異常なし	異常なし	
2	2H	"	"		"	"	"	異常なし
3	2H	"	"		"	"	"	
4	H	"	"		"	"	"	
5	H	"	"		"	"	"	
6	4H	"	"	僅かに変色	"	"	"	
7	4H	"	"	"	"	"	"	異常なし
8	4H	"	"	"	"	"	"	
9	3H	"	"	"	"	"	"	
10	2H	"	"	"	"	"	"	
11	4H	"	"		"	"	"	
12	3H	"	"		"	"	"	異常なし
13	4H	"	"		"	"	"	
14	2H	"	"		"	"	"	
15	2H	"	"		"	"	"	
16	4H	"	"		"	"	"	
17	4H	"	"		"	"	"	異常なし
18	4H	"	"		"	"	"	
19	3H	"	"		"	"	"	
20	3H	"	"		"	"	"	
21	3H	"	"		"	"	"	
22	3H	"	"		"	"	"	異常なし
23	3H	"	"		"	"	"	
24	2H	"	"		"	"	"	
25	2H	"	"		"	"	"	

手 続 補 正 書

(補正) 明細書

1 発明の名称 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

特許庁長官殿 昭和61年 5月28日

通

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭61-73859

2. 発明の名称 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

市川好男

4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル
TEL (50) 6812・(59) 8781

氏名 (9043) 弁理士 斎藤義雄



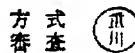
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (自発)

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

別紙の通り



2 特許請求の範囲

(1) (a) 式 $R^1 S^1 (O R^2)$; (式中、 R^1 は炭素数1～8の有機基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。) で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物

(b) 低級脂肪族アルコール

(c) 親水性の中・高沸点有機溶剤

(d) 粒状のチタン酸カリウム

(e) 領料

(f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、 固形分が10～70重量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物。

(2) 前記組成物の粘度が0.3～300 ポアズ (P) である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(3) 前記(a) オルガノアルコキシランの加水分

解時に加水分解触媒を使用する特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(4) 前記(c) 水性の中、高沸点有機溶剤は沸点が120 ~ 320°Cである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(5) 前記(d) 烟草状のチタン酸カリウムの平均粒径が0.05~0.5 μmであり平均長が10~50 μmである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(6) 前記(e) 顔料が不水溶性の無機顔料から選ばれた少なくとも1種であり、その平均粒径が0.08 ~ 5 μmである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(7) 前記(f) 超微粒子状の金属酸化物が超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(8) 前記超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニアの平均粒径が5~80 μmである特許請求の範囲

第7項記載の印刷用インキの組成物。

(9) 前記コロイド状のアルミナ、シリカの固形分が5~10重量%である特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

(10) 前記コロイド状のアルミナ、シリカのアルミナ、シリカ分の平均粒径が5~80 μmである特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

3 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は印刷用インキの組成物に関し、更に詳しくは被印刷体即ち鉄、アルミニウムおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙、繊維およびその他の製品の表面またはその塗膜面に不燃で耐熱性、耐候性、耐湿性、耐有機溶剤性、硬度、屈曲性などに優れた木目、花柄、幾何学的な模様、或いは文字その他の様々な形状を印刷するため好適な、印刷用インキの組成物に関する。

《従来の技術》

従来より印刷用インキには高温で焼成するガラスインキ以外、不燃で耐候性に優れ、しかも低温で硬化するものは見当らない。

通常の印刷物には不燃性や耐候性が殆ど要求されないが、ビルや住宅などの内外壁面や電気開連その他の産業用機器、或いは家庭用品などの化粧や表示には不燃性や耐熱性、耐候性に優れた印刷物が望まれている。

印刷用インキの成分は顔料（または染料）とこれを固着させるビヒクル及び補助剤であって、この既従来より顔料に無機系のものを使用するケースは多いものの、ビヒクルに無機系のものを用いることは殆どないがこれはインキに要求される種々の性能が無機系のビヒクルには不向きのためである。

即ちインキが粘度調節が任意にできる、粘着性が小さく密着性が大きい、大気中に曝されてもある期間ゲル化しない、印刷後の乾燥が早い、印刷物に屈曲性があるなどの要求を満足させることができないためである。

《発明が解決しようとする問題点》

本発明は粘度を0.3 ~ 300 ポアズと広範囲に調節することができるようにして、凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷など多種の印刷に使用することができ、一般のインキ分類ではグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキに属するものを作ることができるようしている。

ここで上記凹版印刷は版面全体にインキをかけ、非画線部のインキを拭きとり、凹画線についたインキを基材に移して印刷するため、そのインキは流动性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥することなどが求められ、その粘度は0.3 ~ 6 ポアズである。

またフレキソ印刷用インキは、凹版印刷用インキと類似しているが、より速乾性で高密度、高着色力のものが求められ、その粘度は1~10 ポアズである。

さらに孔版印刷に用いるスクリーンインキは印刷されたインキ膜が厚くなるため版上でのインキ

の安定性が求められ、前記2種のインキに比し粘度が20~300 ポアズと高い、その上印刷後の速乾性が要求されるものである。

本発明はこれらの要求を満たし、かつ印刷物が屈曲性に富み、不燃で高耐候性、耐熱性、高硬度になるものであって、従来のインキでは満足できなかった様々の用途に使用できるようすることを目的とするものである。

また、特に本発明が水を含有する加水分解型のインキであるのに拘らず印刷用インキの重要な要素の一つであるボットライフ即ち大気中に長時間露されてもゲル化することなく、しかも低コストで製造できるようにして、従来の技術的課題を解決し、もって不燃で耐熱性、耐候性にすぐれた印刷物を作るための印刷用インキの組成物を提供しようとしている。

《問題点を解決するための手段》

即ち、本発明は上記の目的を達成するために、(a) 式 $R^1-Si(OR^2)$; (式中、 R^1 は炭素数1~8の有機基、 R^2 は炭素数1~5のアルキ

ル基または炭素数1~4のアシル基を示す。) で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物

- (b) 低級脂肪族アルコール
- (c) 親水性の中・高沸点有機溶剤
- (d) 球錐状のチタン酸カリウム
- (e) 風料
- (f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、固形分が10~70重量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物を提供するものである。

《実施例》

以下、本発明を構成要件別に詳述する。

(a) 式 $R^1-Si(OR^2)$; で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物。

オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは部分縮合物はオルガノアルコキシランを加水分解して得られるものである。

オルガノアルコキシランは水媒体中で分離加

水分解反応によって加水分解物を生成するとともに重縮合反応が生起して、部分縮合物を生起する。

かかる $R^1-Si(OR^2)$; で示されるオルガノアルコキシランの R^1 は炭素数1~8の炭素を有する有機基であり、

例えばメチル基、エチル基、ユーブロビル基、1-ブロビル基などのアルキル基、その他1-エタロプロビル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロビル基、エグリシドキシプロビル基、1-メタクリルオキシプロビル基、1-メルカブトプロビル基、フェニル基、3,4-エボキシシクロヘキシルエチル基、1-アミノプロビル基などである。

また R^2 は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、1-ブロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基などである。

これらのオルガノアルコキシランの具体例と

して、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ユーブロビルトリエトキシシラン、1-ブロビルトリメトキシシラン、1-ブロビルトリエトキシシラン、1-エタロプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、1-エグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、1-メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、1-メルカブトプロビルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、1-アミノプロビルトリメトキシシラン、3,4-エボキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

これらのオルガノアルコキシランは、1種または2種以上を併用することができる。

また、これらのオルガノアルコキシランのうち、特にメチルトリメトキシシランが好まし

い。

からオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分結合物は、組生物中でオルガノアルコキシランに水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られたもの、また加水分解後に前記(b)の低脂肪族アルコールを添加して加水分解物の縮合反応を制御しながら、或る程度水を共沸留去して高分子量化したものいすれでも良いがインキの粘度を10ボアズ以上に高める場合は、前記の水を共沸留去して高分子量化したものを使用する。

この(a)は組成物中においてビニカルとして結合剤の働きをするものである。

(a)の組成物中における割合は15~85重量%、好ましくは25~45重量%であり、15重量%未満では得られる印刷物の密着力が弱くなり、また硬度が充分に向上せず、一方85重量%を超えると印刷物の可塑性がなくなり、亀裂や剝離が生じやすくなり、また、組成物の保存安定性が悪化するなどの結果を招き好ましくない。

かかる低級脂肪族アルコールとしてはメタノール、エタノール、*ニーブロビルアルコール*、*イーブロビルアルコール*、*sec-ブチルアルコール*、*tet-ブチルアルコール*などを挙げることができ、好ましくは*イーブロビルアルコール*、*sec-ブチルアルコール*である。

これらの低級脂肪族アルコールは1種でもまた2種以上でも併用することができる。

本発明の組成物中、低級脂肪族アルコールの割合は組成物中2~30重量%、好ましくは5~15%であり、2重量%未満では加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生じし、また顔料の分散性が充分にできなくなりまた印刷後の乾燥速度が低下したりする。一方30重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着が弱くなったり、印刷物が薄すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなるなど好ましくない。

(c) 親水性の中・高沸点有機溶剤

親水性の中・高沸点有機溶剤が120~320°Cの

また加水分解に必要な水の割合は前記オルガノアルコキシランに対し20~180重量%であり、好ましくは40~100重量%であるが、前記(f)に水性のコロイド状アルミナ及びシリカを使用した場合は、この水を含むものである。

然、水の割合が20重量%未満では(a)オルガノアルコキシランの加水分解が充分に生起し難く、一方180重量%を超えると組成物の安定性が悪化したり、粘度が増大し過ぎたりして好ましくない。

かかる水には水道水、蒸留水またはイオン交換水を用いる。

(b) の低級脂肪族アルコール

低級脂肪族アルコールは(a)オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは、その部分結合物の縮合反応を前記(c)親水性の中・高沸点有機溶剤とともに制御するため、また前記(e)顔料の分散媒として、更にインキ組成物の粘度を調節するため或いは印刷後の乾燥速度を早めるために使用するものである。

範囲内の親水性の有機溶剤のことで、これは(1)顔料の分散媒として、(2)本組成物の粘度を調整するため、(3)印刷工程でインキを大気中に長時間露して使用する場合があるため、加水分解型である本組成物のゲル化を防止するため、(4)本組成物の乾燥速度を調整するためのものである。

かかる親水性の中・高沸点有機溶剤としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体や、1,3-ブタンジオール、3-メチルベンタノール、3,5-トリオール、3-メチル-3メトキシブタノール、メトキシブタノール、シクロヘキサンオール、ジアセトンアルコール、シエチレングリコールモノブチルエーテルなどを挙げることができ、これらから成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

この他親水性の中・高沸点有機溶剤であればいかなるものでも使用可能であるが、好ましくはエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチ

ルベンタン-1, 3, 5-トリオール, 1, 3-ブタンジオールなどである。

本発明の組成物中、親水性の中・高沸点有機溶剤の割合は組成物中5~40重量%, 好ましくは10~25重量%であり、5重量%未満では、加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生起しやすくなったり、乾燥速度が速くなり過ぎたりし、一方40重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着力が弱くなったり、印刷物が薄すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなったりし、また粘度が低くなり過ぎたりして好ましくない。

(d) 繊維状のチタン酸カリウム

継維状のチタン酸カリウムは市販のチタン酸カリウムのウイスカー即ち微細な単結晶構造のことである。化学組成は $K_2O \cdot 6TiO_2$ で繊維の平均長さは10~50 μ m、平均径は0.05~0.5 μ m、かさ比重が0.3以下のものである。

本発明においてこのウイスカーは粘度を高めるため、また印刷物の密着力を改良し、曲げ性を出

すため、或いは耐熱性や耐摩耗性を向上させるために使用するものである。

本発明の組成物中、このチタン酸カリウム繊維の割合は組成物中0.5~8重量%、好ましくは2~5重量%であり、0.5重量%未満では目的とする増粘性の付与や、密着力の改善などができず、また8重量%を超えると、粘度が高くなり過ぎたりし、前記(e)顔料による着色ができなかったりして好ましくない。

(e) 顔料

本発明における顔料は、組成物に色を与えるのが主な目的であるが、同時に粘度や硬さ、乾燥性、光沢或いはその他の性状にも密接な関連をもっている。

かかる顔料としては、平均粒径が0.08~5 μ mの非水溶性の無機質顔料1種または2種以上のものであり、具体的には市販のチタン、鉄、コバルト、クロム、銅などの酸化物やカーボン、またチタンとアンチモン、チタンとコバルト、チタンとニッケル、コバルトとアルミニウム、コバルトと

リン、鉄とクロム、クロムとアルミニウム、クロムとスズ、鉄とジルコニウム、銅とクロム、アンチモンと鉛、鉄と亜鉛などの2種合成酸化物、或いは鉄とクロムと亜鉛、鉄とコバルトとクロム、コバルトとクロムとアルミニウム、チタンとアンチモンとクロム、チタンと鉄と亜鉛、クロムと銅とマンガンなどの3種合成酸化物や鉄とクロムとアルミニウムと亜鉛、チタンとニッケルとコバルトとアルミニウムなどの4種合成酸化物などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これらの微粒子状の顔料の平均粒径は0.08~5 μ m、好ましくは0.2~1 μ mであることが必要であり、0.08 μ m未満では色が薄くなったり、組成物の粘度が上昇したりする。

一方5 μ mを超えると得られる組成物の分散性が悪化したり、印刷面がざらついたりして好ましくない。

この顔料の組成物中の割合は1~60重量%、好ましくは20~40重量%であり、1重量%未満では

色が薄すぎたり、得られる印刷膜が薄すぎたりする。

一方60重量%を超えると組成物の粘度が上昇したり、密着力が弱くなったり、硬度が低下したりして好ましくない。

(f) 超微粒子状の金属酸化物

超微粒子状の金属酸化物は市販の平均粒径が5~80 μ m (nm) の超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカの1種または2種以上のものである。

本発明においてこの超微粒子状の金属酸化物は顔料の沈降防止および増粘、溶出防止、転位性と着色性の向上のため、また印刷物の耐熱性、硬度、付着強度、耐摩耗性などの向上を目的として使用される。

また水性のコロイド状アルミナ、シリカを使用した場合はこの水を(a) オルガノアルゴキシランの加水分解に使用することができ、このコロイド状アルミナ、シリカの固形分は5~40重量%である。

前記の金属酸化物のうち、好ましくはコロイド状アルミナおよび、~~シリカ~~超微粒子状のアルミナである。

このアルミナは本発明の組成物中の他の固体成分即ち顔料とは対照的に強く正に帶電する性質をもつため、組成物の溶液中において顔料と安定した凝聚物を形成するほか、(a) オルガノアルコキシランの加水分解もしくはその部分縮合物のゲル化を妨げて該組成物を長時間安定化させるものである。

この超微粒子状の金属酸化物は平均粒径が5～80 μ (aa) のためほとんど着色せず、色相は殆ど影響を与えないものである。

本発明の組成物中におけるこの超微粒子状の金属酸化物の割合は0.5～3 重量%、好ましくは1～4 重量%である(但しこの数字はコロイド状アルミナ、シリカの場合はアルミナ、シリカ分換算とする。)。

0.5 重量%未満では目的とする顔料の沈降防止および増粘或いは印刷物の耐熱性、硬度などの

向上が充分に達成し難く、一方3 重量%を超えると増粘し過ぎたり、着色効果が薄れるなどの弊害が起り好ましくない。

前記(a) オルガノアルコキシランの加水分解時に、必要に応じて各種の有機酸、無機酸またはアルミニウムキレート等の加水分解触媒を使用することができる。

かかる加水分解触媒としては酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、塩酸、硫酸、プロピオン酸、マレイン酸、クエン酸、グリコール酸、トルエンスルホン酸などの酸類及びアルミニウムアセチルアセトネット、アルミニウムジールブトキシモノエチルアセトアセテートなどのアルミニウムキレートなど、或いはその他の酸、アルミニウムキレートを挙げることができる。

これらの中で好ましくは酢酸または無水酢酸である。

また、この加水分解触媒は(f) 超微粒子状の金属酸化物に水性でpHが酸性のコロイド状アルミナまたはシリカを使用した場合はこれに含まれる酸

を充当することができる。

この加水分解触媒の使用量は加水分解に使用される水の量に対し、0.03～10 重量%、好ましくは0.05～2 重量%である。

本発明の組成物は粘度を0.3～300 ポアズに調節する。

この粘度は(1) 本組成物(a) オルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物の粘度と(2) 本組成物(b) 低級脂肪族アルコール、(c) 水性の中・高沸点有機溶剤、(d) 粒状のチタン酸カリウム、(e) 顔料、(f) 超微粒子状の金属酸化物などの使用量、特に前記(d) および(f) の使用量により調節することができる。

前記(a) オルガノアルコキシランの加水分解もしくはその部分縮合物の粘度は組成物中で水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られた加水分解物もしくはその部分縮合物に(b) 低級脂肪族アルコールを加えて縮合反応を制御しながら或る程度水を共沸留去して高分子化したものなどを用いることにより異

なってくる。

このためインキの種類により調節するものである。

この粘度はグラビアインキ用が0.3～8 ポアズ、フレキソインキ用が1～10 ポアズ、スクリーンインキ用が20～300 ポアズに調節する。

本発明の組成物は前記のように(a)～(f) 成分よりなるが、全組成物中の固体物の割合は10～70 重量%、好ましくは30～50 重量%であり、10 重量%未満では粘度が低すぎたり、得られる印刷物の色や印刷膜が薄すぎたりする、一方70 重量%を超えるとゲル化しやすくなったり、粘度上昇しすぎたり、密着性が悪化したりして好ましくない。

また本発明の印刷用インキの組成物は必要に応じて硬化促進剤としてナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、或いはこの他の補助剤として界面活性剤、各種カッピング剤、増粘剤、ワックスその他従来公知の添加剤を用いることができる。

本発明の組成物を調整するに際しては、例えば

オルガノアルニキシランに水及び酸を加え、これに(b)～(f)成分を加えて一度に調合してもよいし、また予めオルガノアルコキシシランの加水分解物もしくはその部分縮合物を作り、これに(b)～(f)成分を加えて調合してもよい、更に(a)と(b)で前述した如く或る程度の水を共沸留去して高分子量化したものに(c)～(f)を加えて調合してもよい。

この調合液は高速攪拌機、ボールミルその他の分散機により均一な安定性の良い分散液とするのが可能である。

このようにして得られた本発明の印刷用インキは凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷などに使用することができる。

凹版印刷には彫刻凹版式とグラビア式の2種があり、いずれも面線部が凹状版でインキをその凹部につめて印刷するものである。

この印刷法によって得られる印刷物は厚くインキをつけることができるので凹凸があり、迫力のある印刷効果が得られる。

本発明の組成物はこの凹版印刷用のインキとして好適であるが、一般にはグラビアインキ及び特殊グラビアインキと呼ばれるものに属するものであり、これらは殆ど同質のものであるが、グラビアインキが紙を印刷対象とするものであるのに対し、特殊グラビアインキはプラスチックや建材など特殊な印刷素材を対象としている。

凹版印刷用のインキは全てのインキの中で最も低粘度で流動性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥することが望ましいものである。

フレキソ印刷はゴム版または感光性樹脂版のような弹性凸版を使用する印刷法で、これに使用するフレキソインキはグラビアインキに比し粘度が高く、顔料比率の高い高着色のものであり、印刷後は速乾性のものである。

孔版印刷はスクリーン印刷と膠写印刷があり、いづれも網目を通してインキをすりこんで印刷する。

この印刷法は最も厚盛に印刷できるので、グラ

ビア印刷よりも更に迫力のある印刷物ができる。

このためスクリーンインキは粘度が20～300ボアズと高く、印刷後のインキの安定性が求められ、その上述乾性が求められる。

本発明の組成物はこれらの要求性能を充分に満足させるものであり、更に印刷物が従来の印刷用インキでは望むべくもない不燃で超耐候性のものになる。

本発明の組成物を、これらの印刷法により印刷し70～300℃で1～60分加熱すると硬化する。

しかし基材がセメント製品のようにポーラスなもの場合は、常温のみで硬化させることができない。

そしてこの硬化した印刷物は250℃前後で60分位の加熱をしない限り更に約20日間にわたり硬化が進行する。

これは前記の条件以下で硬化させた場合は水酸基が残存しているためであるが、実際にはこの状態で充分使用できるものになる。

このため通常の硬化条件は、加熱温度が80℃の

場合加熱時間は約40分、100℃の場合は約30分、120℃の場合は約20分、150℃の場合は約10分である。

更に加熱方法として遠赤外線加熱装置を使用すると加熱時間が前記の1/2から1/3に短縮することができる。

これは本発明によって印刷された印刷物が遠赤外線領域の放射率が高いためである。

こうして得られた印刷物は硬度が鉛筆硬度で3～4Hになり、水による直続120時間の煮沸試験、更に500℃で直続120時間の耐熱試験にも全く変化が起きないものになる。

本発明の組成物は凹版印刷、スクリーン印刷あるいはフレキソ印刷などの方法により紙をはじめ鉄、アルミニウム、ステンレスおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミックス、プラスチックおよびその他の製品の表面またはその塗膜面に印刷し、加熱硬化させると、不燃で耐熱性、耐候性、耐海水性、耐熱性、耐荷重性、硬度、屈曲性などに優れた印刷物を作る

住建
ことができ、ビルやなどの、内外面、屋外構築物、各種の産業機器や家庭用機器などに使用できるものである。

以下、実施例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明は特許請求の範囲を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、断らない限り重量基準である。

本発明組成物を用いて各種の基材に高耐久性の不燃化粧板及び文字を印刷し、その性能を調べるために、第1表に示すNo.1～No.5の5種類の組成物を作製した。

組成物No.1はメルトリメトキシラン20部に水道水10部と無水酢酸0.1部を加えた混合物を15～30℃の温度で保持し、搅拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

次にイソプロピルアルコール8部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部、チタン酸カリウムウイスカーレイク2部、顔料(FeとMnの合成酸化物-黒色)35部、超微粒子状アルミナ3部を加えた

混合物を15～30℃の温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.2はメルトリメトキシラン22部にコロイド状アルミナ20部と無水酢酸0.2部を加えた混合物を15～30℃の温度で保持し、搅拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

つぎにエチルアルコール10部を加え70～80℃の温度下で水をエチルアルコールとともに共沸して、粘度を高めた後、エチレングリコールモノブチルエーテル5部、3-メチルベンタシーリ、3,5トリオール7部、チタン酸カリウムウイスカーレイク4部、顔料(FeとFeとZnの合成酸化物-茶色)32部を加えた混合物を15～30℃の温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.3は組成物No.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.4は組成物No.1のメルトリメトキシラン及び水道水に代えてメルトリエトキシラン及びコロイド状シリカを用いたもので、その

他はNo.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.5は組成物No.2のメルトリメトキシラン及びニロイド状アルミナに代えてメルトリエトキシラン及び、水道水を用いたもので、その他はNo.1と同様の操作で得たものである。

つぎに後掲第1表の組成物No.1～No.5の物性を調べた。

その結果を第2表に示す。なお、第2表の試験項目は、下記に従い測定したものである。

[粘度]

B型粘度による(JIS K5702)

[pH]

pH計による(JIS Z8802)

[貯蔵安定性]

① 金属容器に入れて密閉し、35℃、50℃、70℃で72時間保持し、常温まで自然冷却した。

その時の粘度と、標準組成物の粘度を比較した。

② プラスチック容器(PP)に入れて密栓し、3ヶ月間室内に放置してその状態を観察した。

次いで、市販の300×200サイズの色上質紙、300×200×1.5mmサイズの鋼板(S45C)、300×200×2mmサイズのアルミニウム板、300×200×4mmサイズの石綿スレート板、300×200×1.5mmサイズのFRP板各5枚計25枚を用意した。

更に前記の鋼板、アルミニウム板各5枚に、防食膜を作るために(株)日板研究所製の無機系コーティング剤G11008を約10μm(乾燥時の膜厚換算)スプレーを用いて片面に塗布し、乾燥室において120℃で30分間加熱乾燥した。

こうして得られた25枚のテストピースに、第1表のNo.1～No.5の組成物を用いて第3表に示す仕様にて印刷した。

つぎに第3表の印刷物の性能を調べるために各種のテストを実施した。

その結果を第4表に示す。なお、第4表中の試験項目は、下記に従い測定したものである。

[硬度]

鉛筆硬度(JIS K5400)による。

【密着性】

セロテープによる剥離テストを3回実施し、その平均によった。

【耐熱性】

① 色上質紙テストピース1~5及び石綿スレート板テストピース16~20を電気オーブンで120°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

② 鋼板のテストピース6~10を電気炉で500°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

③ アルミニウム板テストピース11~15を電気炉で400°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

④ FRP板テストピース22~25を電気オーブンで100°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

【耐炎性】

鋼板のテストピース6~10を都市ガスの直火に曝し1時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態

を観察した。

【耐水性】

色上質紙テストピース16~20以外のテストピースを水道水に30日間浸漬後、印刷物の状態を観察した。

【耐沸騰水性】

水道水で48時間煮沸し、印刷物の状態を観察した。

【耐溶剤性】

JIS K5701によりアセトン、セロソルブ、酢酸エチル、工業用合水アルコール、トルエンの混合溶剤に1時間浸し、印刷物の状態を観察した。

【耐候性】

JIS K5701によりサンシヤンカーボアーク燈式耐候試験機で2,000時間テストし、印刷物の状態を観察した。

【耐酸性】

第1表No.4の組成物を使用したテストピースNo.2、7、12、17、22を2%硫酸液中に2時間浸

し、水洗後その状態を観察した。

《発明の効果》

以上のように本発明の印刷用インキの組成物は① 耐熱性に優れ、不燃で有害ガスの発生がない印刷物を提供することができる。

② 紫外線による劣化がなく、屋外で長時間（推定で20年以上）使用しても変化のない印刷物を提供することができる。

③ 水に対し不溶であり、耐有機溶性が良く、耐酸顔料の使用により高耐酸性の印刷物を提供することができる。

④ 殆どの色の印刷物を提供することができる。

⑤ 殆どの基材及びその塗膜に印刷することができ、密着性が良く、屈曲性もある印刷物を提供することができる。

⑥ 低温加熱で硬化することができ、硬化剤の使用により常温で硬化することができる。

⑦ 製造コストが安い。

など数々の利点を有し、その工業的意義は極めて大である。

組成物名	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
(a) メチルトリメトキシシラン メチルトリエトキシシラン	2.0	2.2	2.4	2.1	2.3
水道水	1.0		1.5	1.5	1.5
無水アルコール	0.1	0.2	0.07	0.1	0.1
(b) エチルアルコール イソブロピュアルコール	1.0		5		6
イソブチルアルコール	8		7		7
(c) エチレングリコールモノブチルエーテル 3-メチルベンゼン-1,3,5-トリオール	2.0	5	7	1.3	1.0
1,3-ブタンジオール				1.4	
(d) チタン酸カリウムクレオスカル...*1	2	4	3	2	5
(e) TiとMnの合成酸化物(黒) TiとFeの合成酸化物(茶)	3.5		2.5		
CoとAlの合成酸化物(青) TiとSbの合成酸化物(黄)		3.2		4.5	3.8
Znの酸化物(白)			1.0		
(f) 鋼鐵粒子アルミナ *シリカ *チタニア コロイド状アルミナ *シリカ	*2 *3 *4 *5 *6	3	2	2	1 2

*1) 大塚化学工業(株)製、ティスモーD
 *2) 日本アエロソル(株)製、アルミニウムOxide C
 *3) 日本アエロソル(株)製、アエロソル3.00
 *4) 日本アエロソル(株)製、チタニウムOxide P25
 *5) 日本化成工業(株)製、アエロソル520
 *6) 日本化成工業(株)製、スルテラソル0

第 2 表

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
粘度 センチポアズ (C.P.)	120	7.500	550	250	11.000
pH	5.0	4.5	4.5	5.0	4.5
暗黙安定性 ①	変化なし	多少増粘*1	多少増粘*2	変化なし	多少増粘*3
暗黙安定性 ②	"	変化なし	変化なし	"	変化なし

*1) 粘度が 9.200 センチポアズになつた。

*2) 粘度が 6.20 センチポアズになつた。

*3) 粘度が 12.500 センチポアズになつた。

テストピースの種類	使用試験物	引 伸 法			硬化条件 *2
		1	2	3	
色上質紙	1	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	120°C/5分
	2	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	3	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
糊	4	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	5	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	6	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	150°C/10分
糊	7	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	8	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	9	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
アルミニウム板	10	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	11	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	150°C/10分
	12	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
アルミニウム板	13	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	14	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	15	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
TPEスレート板	16	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	120°C/15分
	17	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	18	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
FUP板	19	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	20	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	90°C/20分
	21	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
FUP板	22	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	23	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
	24	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"
FUP板	25	引 伸 法 1	引 伸 法 2	引 伸 法 3	"

*1) 細孔式の引伸試験用法
*2) ゴム版引伸法
*3) シルクスクリーン引伸法

第 4 表										
テストピース名	硬度	密着性	耐燃性	耐炎性	耐水性	耐溶脂水性	耐溶剤性	耐候性	耐酸性	耐油性
1	2H	無難なし	異常なし		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし		
2	2H	"	"		"	"	"	"		異常なし
3	2H	"	"		"	"	"	"		
4	H	"	"		"	"	"	"		
5	H	"	g		"	"	"	"		
6	4H	"	"	僅かに変色	"	"	"	"	"	
7	4H	"	"	"	"	"	"	"		異常なし
8	4H	"	"	"	"	"	"	"		
9	3H	"	"	"	"	"	"	"		
10	2H	"	"	"	"	"	"	"		
11	4H	"	"		"	"	"	"		
12	3H	"	"		"	"	"	"		異常なし
13	4H	"	"		"	"	"	"		
14	2H	"	"		"	"	"	"		
15	2H	"	"		"	"	"	"		
16	4H	"	"		"	"	"	"		
17	4H	"	"		"	"	"	"		異常なし
18	4H	"	"		"	"	"	"		
19	3H	"	"		"	"	"	"		
20	3H	"	"		"	"	"	"		
21	3H	"	"		"	"	"	"		
22	3H	"	"		"	"	"	"		異常なし
23	3H	"	"		"	"	"	"		
24	2H	"	"		"	"	"	"		
25	2H	"	"		"	"	"	"		

手 続 换 正 書

昭和61年6月6日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭61-73859



2. 発明の名前 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

西川・好男

4. 代理人 〒100

生 原 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル
TEL (580) 63111・(591) 8733
氏 名 (9043) 弁理士 斎藤義

5. 换正命令の日付 昭和 年 月 日 (直免)

6. 换正の対象

明細書全文

7. 换正の内容

別紙の通り

方 式
審査
重 川

解時に加水分解触媒を使用する特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(4) 前記(c) 水性の中・高沸点有機溶剤は沸点が120 ~ 320°Cである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(5) 前記(d) 繊維状のチタン酸カリウムの平均粒径が0.05~0.5 μmであり平均長が10~50 μmである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(6) 前記(e) 顔料が不水溶性の無機顔料から選ばれた少なくとも1種であり、その平均粒径が0.08 ~ 5 μmである特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(7) 前記(f) 超微粒子状の金属酸化物が超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(8) 前記超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニアの平均粒径が5~80 nmである特許請求の範囲

補 正 明 細 書

1. 発明の名前 耐熱耐候性の印刷用インキの組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 式 R¹ S i (O R²)_j (式中、 R¹ は炭素数1~8の有機基、 R² は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示す。) で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分結合物

(b) 低級脂肪族アルコール

(c) 水性の中・高沸点有機溶剤

(d) 繊維状のチタン酸カリウム

(e) 顔料

(f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、固形分が10~70重量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物。

(2) 前記組成物の粘度が0.3 ~ 300 ポアズ (P) である特許請求の範囲第1項記載の印刷用インキの組成物。

(3) 前記(a) オルガノアルコキシランの加水分

第7項記載の印刷用インキの組成物。

(9) 前記コロイド状のアルミナ、シリカの固形分が5~40重量%である特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

(10) 前記コロイド状のアルミナ、シリカのアルミナ、シリカ分の平均粒径が5~80 nmである特許請求の範囲第7項記載の印刷用インキの組成物。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は印刷用インキの組成物に関し、更に詳しくは被印刷体即ち鉄、アルミニウムおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙、繊維およびその他の製品の表面またはその塗膜面に不燃で耐熱性、耐候性、耐湿性、耐有機溶剂性、硬度、屈曲性などに優れた木目、花柄、幾何学的な模様、或いは文字その他様々な形状を印刷するため好適な、印刷用インキの組成物に関する。

《従来の技術》

従来より印刷用インキには高温で焼成するグラスインキ以外、不燃で耐候性に優れ、しかも低温で硬化するものは見当らない。

通常の印刷物には不燃性や耐候性が殆ど要求されないが、ビルや住宅などの内外装面や電気開閉器その他の産業用機器、或いは家庭用品などの化粧や表示には不燃性や耐熱性、耐候性に優れた印刷物が望まれている。

印刷用インキの成分は顔料（または染料）とこれを固着させるビヒクル及び補助剤であって、この際従来より顔料に無機系のものを使用するケースは多いものの、ビヒクルに無機系のものを用いることは殆どないがこれはインキに要求される種々の性能が無機系のビヒクルには不向きのためである。

即ちインキの粘度調節が任意にできる、粘着性が小さく密着性が大きい、大気中に曝されてもある期間ゲル化しない、印刷後の乾燥が早い、印刷物に屈曲性があるなどの要求を満足させることができないためである。

の安定性が求められ、前記2種のインキに比し粘度が20～300ボアズと高い、その上印刷後の速乾性が要求されるものである。

本発明はこれらの要求を満たし、かつ印刷物が屈曲性に富み、不燃で高耐候性、耐熱性、高硬度になるものであって、従来のインキでは満足できなかつた様々の用途に使用できるようにすることを目的とするものである。

また、特に本発明が水を含有する加水分解型のインキであるのに拘らず印刷用インキの重要な要素の一つであるポットライフ即ち大気中に長時間曝されてもゲル化することなく、しかも低コストで製造できるようにして、従来の技術的課題を解決し、もって不燃で耐熱性、耐候性にすぐれた印刷物を作るための印刷用インキの組成物を提供しようとしている。

《問題点を解決するための手段》

即ち、本発明は上記の目的を達成するために、
(a) 式 $R^1 S I (O R^2)$; (式中、 R^1 は炭素数1～8の有機基、 R^2 は炭素数1～5のアルキ

《発明が解決しようとする問題点》

本発明は粘度を0.3～300ボアズと広範囲に調節することができるようにして、凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷など多種の印刷に使用することができ、一般のインキ分類ではグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキに属するものを作ることができるようしている。

ここで上記凹版印刷は版面全体にインキをつけ、非画線部のインキを拭きとり、凹画線についたインキを基材に移して印刷するため、そのインキは流动性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥することなどが求められ、その粘度を0.3～8ボアズである。

またフレキソ印刷用インキは、凹版印刷用インキと類似しているが、より速乾性で高濃度、高着色力のものが求められ、その粘度は1～10ボアズである。

さらに孔版印刷に用いるスクリーンインキは印刷されたインキ膜が厚くなるため版上でのインキ

ル基または炭素数1～4のアルキ基を示す。)で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物

- (b) 低級脂肪族アルコール
- (c) 非水性の中・高沸点有機溶剤
- (d) 鋭錐状のチタン酸カリウム
- (e) 顔料
- (f) 超微粒子状の金属酸化物

から成り、固体分が10～70質量%であることを特徴とする印刷用インキの組成物を提供するものである。

《実施例》

以下、本発明を構成要件別に詳述する。

(a) 式 $R^1 S I (O R^2)$; で表わされるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくはその部分縮合物。

オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは部分縮合物はオルガノアルコキシランを加水分解して得られるものである。

オルガノアルコキシランは水媒体中で分解加

水分解反応によって加水分解物を生成するとともに重縮合反応が生起して、部分縮合物を生成する。

かかる凡て S.I. (OR^2) ; で示されるオルガノアルコキシラン R¹ は炭素数 1 ~ 8 の炭素を有する有機基であり、

例えばメチル基、エチル基、 α -ブロビル基、 β -ブロビル基などのアルキル基、その他 α -クロロプロビル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロビル基、 α -グリシドキシプロビル基、 α -メタクリルオキシプロビル基、 α -メルカプトプロビル基、フェニル基、3,4-エボキシシクロヘキシルエチル基、 α -アミノプロビル基などである。

また R² は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアシル基であり、例えばメチル基、 α -ブロビル基、 β -ブロビル基、 α -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基などである。

これらのオルガノアルコキシランの具体例と

して、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 α -ブロビルトリエトキシシラン、 β -ブロビルトリエトキシシラン、 α -ブロビルトリエトキシシラン、 β -ブロビルトリエトキシシラン、 α -クロロプロビルトリエトキシシラン、 β -クロロプロビルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 α -アミノプロビルトリメトキシシラン、3,4-エボキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

これらのオルガノアルコキシランは、1種または2種以上を併用することができる。

また、これらのオルガノアルコキシランのうち、特にメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好まし

い。

かかるオルガノアルコキシランの加水分解物もしくは部分縮合物は、組成物中でオルガノアルコキシランに水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られたもの、或る程度水を共沸留去して高分子量化したものの、を添加して加水分解物の縮合反応を制御しながらまた加水分解後に前記(b) の低級脂肪族アルコールいずれでも良いがインキの粘度を10ボアズ以上に高める場合は、前記の水を共沸留去して高分子量化したものを使用する。

この(a) は組成物中においてビヒクルとして結合剤の働きをするものである。

(a) の組成物中における割合は15~65重量%、好ましくは25~45重量%であり、15重量%未満では得られる印刷物の密着力が弱くなり、また硬度が充分に向上せず、一方65重量%を超えると印刷物の可塑性がなくなり、龜裂や剥離が生じやすくなり、また、組成物の保存安定性が悪化するなどの結果を招き好ましくない。

また加水分解に必要な水の割合は前記オルガノアルコキシランに対し20~180 重量%であり、好ましくは40~100 重量%であるが、前記(1) に水性のコロイド状アルミナ及びシリカを使用した場合は、この水を含むものである。

然し、水の割合が20重量%未満では(a) オルガノアルコキシランの加水分解が充分に生起し難く、一方180 重量%を超えると組成物の安定性が悪化したり、粘度が増大し過ぎたりして好ましくない。

かかる水には水道水、蒸留水またはイオン交換水を用いる。

(b) の低級脂肪族アルコール

低級脂肪族アルコールは(a) オルガノアルコキシランの加水分解物もしくは、その部分縮合物の縮合反応を前記(c) 観水性の中、高沸点有機溶剤とともに制御するため、また前記(e) 風料の分散媒として、更にインキ組成物の粘度を調節するため或いは印刷後の乾燥速度を早めるために使用するものである。

かかる低級脂肪族アルコールとしてはメタノール、エタノール、2-ブロピルアルコール、1-ブロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどを挙げることができ、好ましくは1-ブロピルアルコール、sec-ブチルアルコールである。

これらの低級脂肪族アルコールは1種でもまた2種以上でも併用することができる。

本発明の組成物中、低級脂肪族アルコールの割合は組成物中2~30重量%、好ましくは5~15%であり、2重量%未満では加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生起し、また顔料の分散性が充分にできなくなったりまた印刷後の乾燥速度が低下したりする。一方30重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着が弱くなったり、印刷物が硬すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなるなど好ましくない。

(c) 水性の中・高沸点有機溶剤

水性の中・高沸点有機溶剤が沸点120~320°Cの

範囲内の親水性の有機溶剤のこと、これは(1)顔料の分散媒として、(2)本組成物の粘度を調整するため、(3)印刷工程でインキを大気中に長時間曝して使用する場合があるため、加水分解型である本組成物のゲル化を防止するため、(4)本組成物の乾燥速度を調整するためのものである。

かかる親水性の中・高沸点有機溶剤としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体や、1,3-ブタンジオール、3-メチルベンタン-1,3,5-トリオール、3-メチル-3メトキシブタノール、メトキシブタノール、シクロヘキサンオール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなどを挙げることができ、これらから成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

この他の親水性の中・高沸点有機溶剤であればいかなるものでも使用可能であるが、好ましくはエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチ

ルベンタン-1,3,5-トリオール、1,3-ブタンジオールなどである。

本発明の組成物中、水性の中・高沸点有機溶剤の割合は組成物中5~10重量%、好ましくは10~25重量%であり、5重量%未満では、加水分解によって生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生起しやすくなったり、乾燥速度が速くなり過ぎたりし、一方40重量%を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる印刷物の密着が弱くなったり、印刷物が硬すぎて目的とする印刷物を作ることができなくなったりし、また粘度が低くなり過ぎたりして好ましくない。

(d) 繊維状のチタン酸カリウム

繊維状のチタン酸カリゲムは市販のチタン酸カリウムのウイスカー即ち微細な单結晶繊維のことである。化学組成は $K_2O \cdot 6TiO_2$ で繊維の平均長さは10~50 μ 、平均径は0.05~0.5 μ 、比重が0.3以下のものである。

本発明においてこのウイスカーは粘度を高めるため、また印刷物の密着性を改良し、曲げ性を出

すため、或いは耐熱性や耐摩耗性を向上させるために使用するものである。

本発明の組成物中、このチタン酸カリウム繊維の割合は組成物中0.5~8重量%、好ましくは2~5重量%であり、0.5重量%未満では目的とする増粘性の付与や、密着性の改善などができる、また8重量%を超えると、粘度が高くなり過ぎたりし、前記(e)顔料による着色ができなかったりして好ましくない。

(e) 顔料

本発明における顔料は、組成物に色を与えるのが主な目的であるが、同時に粘度や硬さ、乾燥性、光沢或いはその他の性状にも密接な関連をもっている。

かかる顔料としては、平均粒径が0.08~5 μ の非水溶性の無機質顔料1種または2種以上のものであり、具体的には市販のチタン、鉄、コバルト、クロム、銅などの酸化物やカーボン、またチタンとアンチモン、チタンとコバルト、チタンとニッケル、コバルトとアルミニウム、コバルトと

リン、鉄とクロム、クロムとアルミニウム、クロムとスズ、鉄とジルコニウム、銅とクロム、アンチモンと鉛、鉄と亜鉛などの2種合成酸化物、或いは鉄とクロムと亜鉛、鉄とコバルトとクロム、コバルトとクロムとアルミニウム、チタンとアンチモンとクロム、チタンと鉄と亜鉛、クルムと銅とマンガンなどの3種合成酸化物や鉄とクロムとアルミニウムと亜鉛、チタンとニッケルとコバルトとアルミニウムなどの4種合成酸化物などを挙げができるが、これらに限定されるものではない。

これらの微粒子状の顔料の平均粒径は0.08~5 μ 、好ましくは0.2~1 μ であることが必要であり、0.08 μ 未満では色が薄くなったり、組成物の粘度が上昇したりする。

一方5 μ を超えると得られる組成物の分散性が悪化したり、印刷面がざらついたりして好ましくない。

この顔料の組成物中の割合は1~80重量%、好ましくは20~40重量%であり、1重量%未満では

色が薄すぎたり、得られる印刷膜が薄すぎたりする。

一方80重量%を超えると組成物の粘度が上昇したり、密着力が弱くなったり、硬度が低下したりして好ましくない。

(f) 超微粒子状の金属酸化物

超微粒子状の金属酸化物は市販の平均粒径が5~80 μ (nm)の超微粒子状のアルミナ、シリカ、チタニア及びコロイド状のアルミナ、シリカの1種または2種以上のものである。

本発明においてこの超微粒子状の金属酸化物は顔料の沈降防止および増粘、出防止、転位性と着色性の向上のため、また印刷物の耐熱性、硬度、付着強度、耐摩耗性などの向上を目的として使用される。

また水性のコロイド状アルミナ、シリカを使用した場合はこの水を(a) オルガノアルコキシランの加水分解に使用することができ、このコロイド状アルミナ、シリカの固形分は5~40重量%である。

前記の金属酸化物のうち、好ましくはコロイド状アルミナおよび、超微粒子状であるアルミナである。

このアルミナは本発明の組成物中の他の固体成分即ち顔料とは対照的に強く正に帯電する性質をもつため、組成物の溶液中において顔料と安定した凝集物を形成するほか、(a) オルガノアルコキシランの加水分解もしくはその部分縮合物のゲル化を妨げて該組成物を長時間安定化させるものである。

この超微粒子状の金属酸化物は平均粒径が5~80 μ (nm)のためほとんど着色せず、色相には殆ど影響を与えないものである。

本発明の組成物中におけるこの超微粒子状の金属酸化物の割合は0.5~8重量%、好ましくは1~4重量%である(但しこの数字はコロイド状アルミナ、シリカの場合はアルミナ、シリカ分換算とする。)。

0.5重量%未満では目的とする顔料の沈降防止および増粘或いは印刷物の耐熱性、硬度などの

向上が充分に達成し難く、一方8重量%を超えると増粘し過ぎたり、着色効果が薄れるなどの弊害が起り好ましくない。

前記(a) オルガノアルコキシランの加水分解時に、必要に応じて各種の有機酸、無機酸またはアルミニウムキレート等の加水分解触媒を使用することができる。

かかる加水分解触媒としては酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、塩酸、硫酸、プロピオン酸、マレイン酸、クエン酸、グリコール酸、トルエンスルホン酸などの酸類及びアルミニウムアセチルアセトネット、アルミニュムジロブトキシモノエチルアセトアセテートなどのアルミニュムキレートなど、或いはその他の酸、アルミニウムキレートを挙げることができる。

これらの中で好ましくは酢酸または無水酢酸である。

また、この加水分解触媒は(f) 超微粒子状の金属酸化物に水性でpHが酸性のコロイド状アルミナまたはシリカを使用した場合はこれに含まれる酸

を充当することができる。

この加水分解触媒の使用量は加水分解に使用される水の量に対し、0.03~10重量%、好ましくは0.05~2重量%である。

本発明の組成物は粘度を0.3~300ボアズに調節する。

この粘度は(1)本組成物(a)オルガノアルコキシシランの加水分解物もしくはその部分縮合物の粘度と(2)本組成物(b)低級脂肪族アルコール、(c)親水性の中・高沸点有機溶剤、(d)微粒状のチタン酸カリウム、(e)顔料、(f)超微粒子状の金属酸化物などの使用量、特に前記(b)および(f)の使用量により調節することができる。

前記(a)オルガノアルコキシシランの加水分解もしくはその部分縮合物の粘度は組成物中で水を加えて生成したもの、或いは組成物調整の際に別途加水分解して得られた加水分解物もしくはその部分縮合物に(b)低級脂肪族アルコールを加えて縮合反応を制御しながら或る程度水を共沸留去して高分子量化したものなどを用いることにより異

なってくる。

このためインキの種類により調節するものである。

この粘度はグラビアインキ用が0.3~8ボアズ、フレキソインキ用が1~10ボアズ、スクリーンインキ用が20~300ボアズに調節する。

本発明の組成物は前記のように(a)~(f)成分よりなるが、全組成物中の固形物の割合は10~70重量%、好ましくは30~50重量%であり、10重量%未満では粘度が低すぎたり、得られる印刷物の色や印刷膜が薄すぎたりする、一方70重量%を超えるとゲル化しやすくなったり、粘度が上昇しすぎたり、密着性が悪化したりして好ましくない。

また本発明の印刷用インキの組成物は必要に応じて硬化促進剤としてナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、或いはこの他の補助剤として界面活性剤、各種カップリング剤、増粘剤、ワックスその他従来公知の添加剤を用いることができる。

本発明の組成物を調整するに際しては、例えば

オルガノアルコキシシランに水及び酸を加え、これに(b)~(f)成分を加えて一度に調合してもよいし、また予めオルガノアルコキシシランの加水分解物もしくはその部分縮合物を作り、これに(b)~(f)成分を加えて調合してもよい、更に(a)と(b)で前述した如く或る程度の水を共沸留去して高分子量化したものに(c)~(f)を加えて調合してもよい。

この調合液は高速攪拌機、ボールミルその他の分散機により均一な安定性の良い分散液とするのが可能である。

このようにして得られた本発明の印刷用インキは凹版印刷、フレキソ印刷、孔版印刷などに使用することができる。

凹版印刷には彫刻凹版式とグラビア式の2種があり、いずれも画線部が凹状版でインキをその凹部につめて印刷するものである。

この印刷法によって得られる印刷物は厚くインキをつけることができるので凹凸があり、迫力のある印刷効果が得られる。

本発明の組成物はこの凹版印刷用のインキとして好適であるが、一般にはグラビアインキ及び特殊グラビアインキと呼ばれるものに属するものであり、これらは殆ど同質のものであるが、グラビアインキが紙を印刷対象とするものであるのに対し、特殊グラビアインキはプラスチックや塗材など特殊な印刷対象としている。

凹版印刷用のインキは全てのインキの中で最も低粘度で流動性が大きく、粘着性が小さく、拭きとりが容易で、しかも印刷後は早く乾燥することが望ましいものである。

フレキソ印刷はゴム版または感光性樹脂版のような弾性凸版を使用する印刷法で、これに使用するフレキソインキはグラビアインキに比し粘度が高く、顔料比率の高い高着色のものであり、印刷後は速乾性のものである。

孔版印刷はスクリーン印刷と露写印刷があり、いずれも網目を通してインキをすりこんで印刷する。

この印刷法は最も厚盛に印刷できるので、グラ

ピア印刷よりも更に迫力のある印刷物ができる。このためスクリーンインキは粘度が20~300ボアズと高く、印刷後のインキの安定性が求められ、その上述乾性が求められる。

本発明の組成物はこれらの要求性能を充分に満足されるものであり、更に印刷物が従来の印刷用インキでは望むべくもない不燃で超耐候性のものになる。

本発明の組成物を、これらの印刷法により印刷し70~300°Cで1~80分加熱すると硬化する。

しかし基材がセメント製品のようにポーラスなものの場合は、常温のみで硬化させることができる。

そしてこの硬化した印刷物は250°C前後で60分位の加熱をしない限り更に約20日間にわたり硬化が進行する。

これは前記の条件以下で硬化させた場合は水酸基が残存しているためであるが、実際にはこの状態で充分使用できるものになる。

このため通常の硬化条件は、加熱温度が80°Cの

場合加熱時間は約40分、100°Cの場合は約30分、120°Cの場合は約20分、150°Cの場合は約10分である。

更に加熱方法として遠赤外線加熱装置を使用すると加熱時間が前記の1/2から1/3に短縮することができる。

これは本発明によって印刷された印刷物が遠赤外線領域の放射率が高いためである。

こうして得られた印刷物は硬度が鉛筆硬度で3~4Hになり、水による通常120時間の煮沸試験、更に500°Cで通常120時間の耐熱試験にも全く変化が起きないものになる。

本発明の組成物は凹版印刷、スクリーン印刷あるいはアレキソ印刷などの方法により紙をはじめ鉄、アルミニウム、ステンレスおよびその他の金属ならびにセメント、石膏、ガラス、セラミックス、プラスチックおよびその他の製品の表面またはその塗膜面に印刷し、加熱硬化させると、不燃で耐熱性、耐候性、耐海水性、耐熱水性、耐有機溶剤性、硬度、屈曲性などに優れた印刷物を作る

ことができ、ビルや住宅などの、内外面、屋外構築物、各種の産業機器や家庭用機器などに使用できるものである。

以下、実施例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明は特許請求の範囲を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、断らない限り重量基準である。

本発明組成物を用いて各種の基材に高耐久性の不燃化粧模様及び文字を印刷し、その性能を調べるために、第1表に示すNo.1~No.5の5種類の組成物を作製した。

組成物No.1はメチルトリメトキシシラン20部に水道水10部と無水酢酸0.1部を加えた混合物を15~30°Cの温度で保持し、攪拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

次にイソプロピルアルコール3部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部、チタン酸カリウムウイスカーナー2部、顔料(FeとMnの合成酸化物-黒色)35部、超微粒子状アルミナ3部を加えた

混合物を15~30°Cの温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.2はメチルトリメトキシシラン22部にコロイド状アルミナ20部と無水酢酸0.2部を加えた混合物を15~30°Cの温度で保持し、攪拌しながら20時間の加水分解反応を行った。

つぎにエチルアルコール10部を加え70~80°Cの温度下で水をエチルアルコールとともに共沸して、粘度を高めた後、エチレングリコールモノブチルエーテル5部、3-メチルペンタノン-1、3、5トリオール7部、チタン酸カリウムウイスカーナー4部、顔料(FeとMnの合成酸化物-茶色)32部を加えた混合物を15~30°Cの温度下においてボールミルで3時間混練して得たものである。

組成物No.3は組成物No.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.4は組成物No.1のメチルトリメトキシシラン及び水道水に代えてメチルトリメトキシシラン及びコロイド状シリカを用いたもので、その

他はNo.1と同様の操作で得たものである。

組成物No.5は組成物No.2のメチルトリメトキシラン及びコロイド状アルミナに代えてメチルトリメトキシラン及び、水道水を用いたもので、その他はNo.1と同様の操作で得たものである。

つぎに後掲第1表の組成物No.1~No.5の物性を調べた。

その結果を第2表に示す。なお、第2表の試験項目は、下記に従い測定したものである。

【粘度】

B型粘度計による (J I S K 5 7 0 2)

【pH】

pH計による (J I S Z 8 8 0 2)

【貯蔵安定性】

① 金属容器に入れて密閉し、35°C、50°C、70°Cで72時間保持し、常温まで自然冷却した。

その時の粘度と、標準組成物の粘度を比較した。

② プラスチック容器 (PP) に入れて密栓し、3ヶ月間室内に放置してその状態を観察した。

【密着性】

セロテープによる剥離テストを3回実施し、その平均によった。

【耐熱性】

① 色上質紙テストピース1~5及び石綿スレート板テストピース16~20を電気オーブンで120°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

② 鋼板のテストピース6~10を電気炉で500°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

③ アルミニウム板テストピース11~15を電気炉で400°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

④ FRP板テストピース22~25を電気オーブンで100°C×48時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態を観察した。

【耐炎性】

鋼板のテストピース6~10を都市ガスの直火に燃し1時間保持し、自然放冷し、印刷物の状態

次いで、市販の300×200 サイズの色上質紙、300×200 ×1.5mm サイズの鋼板 (S 4 5 C)、300×200 ×2 mm サイズのアルミニウム板、300×200 ×4 mm サイズの石綿スレート板、300×200 ×1.5mm サイズのFRP板各5枚計25枚を用意した。

更に前記の鋼板、アルミニウム板各5枚に、防食膜を作るために(株)日板研究所製の無機系コーティング剤GL100Bを約30 μm (乾燥時の膜厚換算)スプレーガンを用いて片面に塗布し、乾燥室において120°Cで30分間加熱乾燥した。

こうして得られた25枚のテストピースに、第1表のNo.1~No.5の組成物を用いて第3表に示す仕様にて印刷した。

つぎに第3表の印刷物の性能を調べるため各種のテストを実施した。

その結果を第4表に示す。なお、第4表中の試験項目は、下記に従い測定したものである。

【硬度】

鉛筆硬度 (J I S K 5 4 0 0) による。

を観察した。

【耐水性】

色上質紙テストピース16~20以外のテストピースを水道水に30日間浸漬後、印刷物の状態を観察した。

【耐沸騰水性】

水道水で48時間煮沸し、印刷物の状態を観察した。

【耐溶剤性】

J I S K 5 7 0 1 によりアセトン、セロソルブ、酢酸エチル、工業用含水アルコール、トルエンの混合溶剤に1時間浸し、印刷物の状態を観察した。

【耐候性】

J I S K 5 7 0 1 によりサンシヤンカーボナーク燈式耐候試験機で2,000時間テストし、印刷物の状態を観察した。

【耐酸性】

第1表No.4の組成物を使用したテストピースNo.2、7、12、17、22を2%硫酸液中に2時間浸

し、水洗後その状態を観察した。

《発明の効果》

以上のように本発明の印刷用インキの組成物は

- ① 耐熱性に優れ、不燃で有毒ガスの発生がない印刷物を提供することができる。
- ② 紫外線による劣化がなく、屋外で長時間（推定で20年以上）使用しても変化のない印刷物を提供することができる。
- ③ 水に対し不溶であり、耐有機溶剤性が良く、耐酸顔料の使用により高耐酸性の印刷物を提供することができる。
- ④ 各種の色の印刷物を提供することができる。
- ⑤ 各種の基材及びその塗膜に印刷することができ、密着性が良く、屈曲性もある印刷物を提供することができる。
- ⑥ 低温加熱で硬化することができ、硬化剤の使用により常温で硬化することができる。
- ⑦ 製造コストが安い。

など数々の利点を有し、その工業的意義は極めて大である。

第 1 表

組成物名	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
(a) メチルトリメチキシラン メチルトリエトキシラン	2.0	2.2	2.4	2.1	2.3
水 油 水	1.0		1.5	1.5	1.5
無 水 油	0.1	0.2	0.07	0.1	0.1
(b) エチルアルコール イソブロピルアルコール イソブチルアルコール	1.0	5			6
(c) エチレングリコールモノブチルエーテル 3-メチルベンゼン-1,3,5-トリオール 1,3-ブチジオール	8			7	
(d) チタン酸カリウムクライカーキ FeとMnの合成酸化物(黒)	2.0	5			1.0
(e) TiとFeとZnの合成酸化物(茶) CoとAlの合成酸化物(青) TiとSbの合成酸化物(黄) Znの酸化物(白)	7	1.4		1.3	
(f) 酸触媒「式アルミナ シリカ チタニア コロイド状アルミナ シリカ	2.0	3	3.2	4.5	3.8
	*2	3	2	1.0	
	*3			2	1
	*4			2	2
	*5			2.0	1.0
	*6				

*1) 大阪化学工業(株)製、チイスモード
*2) 日本エロジル(株)製、アルミニウムOxide C
*3) 日本エロジル(株)製、エロジル300
*4) 日本エロジル(株)製、チタニアOxide P25
*5) 日本化学工業(株)製、アルミニウムOxide
*6) 日本化学工業(株)製、スノーテックス0

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
粘 度 センチポアズ (C·P)	120	7.500	550	250	11.000
pH	5.0	4.5	4.5	5.0	4.5
貯蔵安定性 ①	変化なし	多少増粘*1	多少増粘*2	変化なし	多少増粘*3
貯蔵安定性 ②	"	変化なし	変化なし	"	変化なし

* 1) 粘度が 9,200 センチポアズになつた。

* 2) 粘度が 620 センチポアズになつた。

* 3) 粘度が 12500 センチポアズになつた。

テストピースの種類	3 熟成時間	熟成物			硬化条件 *2
		印 刷 法 *1	印 刷 法 *1	印 刷 法 *1	
亜上質紙	1	No.1	凹 版	"	120°C/ 5分
	2	4	"	"	"
	3	3	凸 版 *2	"	"
	4	2	スクリーン *3	"	"
	5	5	"	"	"
鋼 板	6	No.1	凹 版	"	150°C/10分
	7	4	"	"	"
	8	3	凸 版	"	"
	9	2	スクリーン	"	"
	10	5	"	"	"
アルミニウム板	11	No.1	凹 版	"	150°C/10分
	12	4	"	"	"
	13	3	凸 版	"	"
	14	2	スクリーン	"	"
	15	5	"	"	"
FRP 板	16	No.1	凹 版	"	120°C/15分
	17	4	"	"	"
	18	3	凸 版	"	"
	19	2	スクリーン	"	"
	20	5	"	"	"
	21	No.1	凹 版	"	90°C/20分
	22	4	"	"	"
	23	3	凸 版	"	"
	24	2	スクリーン	"	"
	25	5	"	"	"

* 1) 純方式の熟成時間の割合

* 2) ゴム版印刷法

* 3) シルクスクリーン印刷法

第 4 表

テストピース名	硬度	密着性	耐熱性	耐炎性	耐水性	耐溶剂性	耐候性	耐酸性
1	2H	剥離なし	異常なし		異常なし	異常なし	異常なし	
2	2H	"	"		"	"	"	異常なし
3	2H	"	"		"	"	"	
4	H	"	"		"	"	"	
5	H	"	"		"	"	"	
6	4H	"	"	僅かに変色	"	"	"	
7	4H	"	"	"	"	"	"	異常なし
8	4H	"	"	"	"	"	"	
9	3H	"	"	"	"	"	"	
10	2H	"	"	"	"	"	"	
11	4H	"	"		"	"	"	
12	3H	"	"		"	"	"	異常なし
13	4H	"	"		"	"	"	
14	2H	"	"		"	"	"	
15	2H	"	"		"	"	"	
16	4H	"	"		"	"	"	
17	4H	"	"		"	"	"	異常なし
18	4H	"	"		"	"	"	
19	3H	"	"		"	"	"	
20	3H	"	"		"	"	"	
21	3H	"	"		"	"	"	
22	3H	"	"		"	"	"	異常なし
23	3H	"	"		"	"	"	
24	2H	"	"		"	"	"	
25	2H	"	"		"	"	"	